

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510232

研究課題名(和文) 水素爆発予知のための包括的反応モデルの構築と高圧化学反応追跡法の確立

研究課題名(英文) CONSTRUCTION OF COMPREHENSIVE REACTION MODEL FOR PREDICTION OF HYDROGEN EXPLOSION AND ESTABLISHMENT OF EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR HIGH-PRESSURE CHEMICAL KINETICS

研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI, Kazuo)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：10241019

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化対策として自然エネルギーの積極利用が叫ばれる中、自然状況により著しく変動する出力に対応するため、水素エネルギーが注目されている。しかし、水素は可燃限界が広いため、爆発(着火)・火災の危険性が高く、これら災害を未然に防止するには高圧における水素の爆発条件を把握することが不可欠である。本研究では高圧衝撃波管と急速圧縮機を併用することにより、水素の高圧着火特性を実験的に評価した。また、これらを検証データとして、幅広い圧力・温度・濃度において爆発限界を予測できる包括的な酸水素反応モデルの開発を行った。さらに、水素爆発に及ぼす低級炭化水素の影響について、衝撃波管を用いて検証実験を行った。

研究成果の概要(英文)：To construct the comprehensive reaction model that can predict hydrogen explosion and ignition, ignition induction periods were measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine. Based on these experimental data, the reaction model for the hydrogen explosion and ignition was optimized in the wide pressure and temperature ranges. The additive effects of hydrocarbons, such as methane and ethane, on hydrogen ignition were investigated in the shock tube. These hydrocarbons inhibited the hydrogen ignition, because they captured the hydrogen atoms that were important chain carriers in the hydrogen oxidation reactions.

研究分野：燃焼化学，環境化学，反応化学，物理化学，計算化学

キーワード：水素爆発 酸水素反応モデル 高圧衝撃波管 急速圧縮機 高圧着火特性 着火誘導期 水素 炭化水素

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策として、化石燃料（石油・石炭等）の燃焼によるエネルギー獲得をできるだけ抑え、直接的にも間接的にも二酸化炭素の放出が少ない代替エネルギーへのシフトが叫ばれて久しい。代替エネルギーの柱として、原子力エネルギーと自然エネルギーが考えられている中、日本ではこれまで前者の原子力に軸足を置く施策をとってきた。しかしながら今年、東日本大震災を引き金として起こった福島第一原発事故により、原発の安全性に対する国民の信頼は失い、そもそも『原子力』は人間がコントロールできるエネルギー源なのかが問い直されている。このようなわが国の状況において、再び原子力エネルギー推進を国策として掲げ、すぐさま原発を増設できるとは考えにくい。このため地球温暖化防止策としては、燃焼の高効率化と自然エネルギーの拡大に頼らざるを得ないのが現状である。

自然エネルギーによる発電方式は、従来の水力発電に加え、マイクロ水力・風力・太陽光・太陽熱・地熱発電等極めて多岐にわたっている。これらを複合的・合理的に利用していけば、原子力、火力よりも発電コストまだ高いものの、量的には原子力エネルギーの置き換え、さらには化石燃料燃焼の低減を行うだけのポテンシャルを持っているといわれている。しかしながら、これら自然エネルギーも最も深刻かつ宿命的な問題点は、天候や季節、昼夜等の自然現象により発電量が大きく変動することである。この『供給の不安定さ』を補うためには、電気を蓄えておく何らかの仕組みが必要となる。現段階では小規模発電における蓄電は電池が担うと予想されるが、大規模発電において電池は未だ容量的に不十分であり、安全性の観点からも問題が残る。そこで、何らかの化学物質に変換してエネルギーを蓄えるのが合理的であると考えられ、現在水素エネルギーが最も注目されている。

しかしながら、化石燃料の成分である各種炭化水素に比べて、水素は著しく可燃限界が広いこと、爆発（着火）・火災の危険性が高くなる。貯蔵時および運搬時の爆発（着火）・火災を未然に防止するには、高圧における水素の爆発条件を把握することが不可欠である。爆発（着火）現象は誘導期における化学反応が大きく支配するため、幅広い圧力・温度・濃度において爆発（着火）限界を予測できる包括的な水素爆発（着火）反応モデルが必要となる。

水素-酸素の燃焼（酸化）反応機構は古くから研究されており、22個の素反応からなるDixon-Lewisの機構がよく知られているが、この反応機構は大気圧付近での適用を想定したものである。水素爆発（着火）を支配する重要な素反応には圧力に大きく依存するものが多く、これらの素反応の高圧における速度データが明らかではない。このことに起因

して、数十気圧～百気圧の高圧において爆発災害の定量的予知に耐えうる酸水素反応モデルの検証は未だ不十分であるのが現状である。

2. 研究の目的

高圧における化学反応追跡のための実験手段は限られている。その一つとして急速圧縮機（Rapid Compression Machine, RCM）が古くから存在するが、固体ピストンを移動させて圧縮を行うために、昇圧・昇温過程に一定の時間を要し、また断熱圧縮の扱いは成立せず、正確な温度の評価が困難である。さらに、圧縮後の反応部体積は通常数 10 cm^3 程度しかなく、非常に大きな境界層の影響を受けるため、反応部の温度は空間的に均一ではない。以上の理由により、急速圧縮機を用いて正確な実験データを得るためには、上述したような装置に依存した種々の補正が必要となり、解析が複雑になるだけでなく実験データの信頼性にも関わってくる。

そこで本研究では、加熱方法に衝撃波圧縮を利用した衝撃波管をメイン装置とした。衝撃波管はナノ秒オーダーの立ち上がりで、空間的に均一な昇圧・昇温が可能であり、温度は簡単な流体の保の保存式から精度よく計算できる。つまり、衝撃波管は上述の急速圧縮機の欠点を全てクリアしており、化学反応速度データの測定が可能な反応装置である。申請者は過去25年にわたり、化学衝撃波管を用いて炭化水素の着火研究、素反応過程の解明および速度の測定を行ってきた。また近年では、次世代自動車エンジン開発の基礎研究を行うために、高圧対応の新型化学衝撃波管を製作し、50気圧という高圧高温反応場を日本で始めて実現して成果を収めた。この際に培った技術的なノウハウと実験装置を生かし、数十～百気圧において水素爆発（着火）の実験を行った。これを検証用データとして、幅広い圧力・温度・濃度において爆発（着火）限界を予測できる包括的な水素爆発（着火）反応モデルの構築を目指した。

3. 研究の方法

(1) 高圧衝撃波管を用いた水素の高圧着火特性の実験的評価

まず最初に、高圧における水素の爆発（着火）特性を明らかにするため、高圧衝撃波管を用いて幅広い実験条件で着火誘導期を測定した。着火誘導期は、衝撃波背後の急激な圧力の立ち上がりから、着火を示すOH化学発光（ $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$, 測定波長 308 nm）が検出される時間までとした。水素の可燃限界は非常に幅広いことから、超希薄である当量比0.5から超過濃である2までの幅広い当量比において着火誘導期を測定し、温度、圧力を関数として整理した。

実験には既存の衝撃波管装置を用いるが、水素の高濃度実験になると、衝撃波加熱後、デトネーションが発生する可能性がある。そ

ここで、光学窓等の脆弱部の補強等、従来 100 気圧であった衝撃波管装置の耐圧を 300 気圧に引き上げる改造を行った。

(2) 既存の酸水素詳細反応モデルの問題点把握と最適化

着火誘導期の測定と並行して、Dixon-Lewis 等の現行反応モデルを用いて着火誘導期をシミュレーション計算した。実測値と計算値を比較・検討することにより、既存反応モデルを高圧で適用するための問題点の把握を行った。

これを踏まえて経路解析および感度解析を行なった。得られた解析結果に基づき、既存反応モデルの経路および速度データの最適化を図ることによって、高圧着火誘導期の実測値を再現できるように反応モデルの改良を行った。

(3) より低温領域での着火特性評価 - 急速圧縮機を用いた実験

高圧衝撃波管を用いた実験では加熱時間は最大 0.5ms しか維持できない。より長い着火誘導期を観測するには、より低温を実現できる装置が必要となる。そこで、既存の急速圧縮機を、高圧に耐えうように改良して併用した。ただし、“2. 研究の目的”で述べたように急速圧縮機は装置に依存した種々の補正が必要であり、得られたデータの信頼性に疑問が残る。この問題を払拭するため、高圧衝撃波管で測定可能な下限温度領域において急速圧縮機でも測定した。そして、両者の実験データが一致することを確認することにより、急速圧縮機のデータの信頼性を担保した上で、より低い温度領域の着火誘導期を急速圧縮機で測定した。

(4) 包括的反応モデルの構築

(3)で得られた低温領域での着火実験結果をもとに、(2)で最適化した高圧反応モデルの低温への拡張を試みた。修正高圧モデルを用いてシミュレーション計算を行い、(3)で測定した急速圧縮機による高圧低温着火誘導期を再現できるようにモデルを再修正した。このようにして、幅広い圧力・温度・濃度において爆発（着火）限界を予測できる包括的な水素爆発（着火）反応モデルの構築を目指した。

(5) 炭化水素混入時の水素の着火特性予測

水素の爆発（着火）には炭化水素の混入が大きく影響を及ぼすといわれている。研究最終年度として、天然ガスから水素を製造することを想定したときに混入する可能性があるメタンおよびエタンの水素爆発への影響について、衝撃波管を用いて検証実験を行った。実験から得られた各々の炭化水素混入効果について、(4)で構築した包括的反応モデルを用いて再現を試みるとともに、水素爆発に及ぼす炭化水素の化学的役割を解明する

ことを目指した。

4. 研究成果

(1) 高圧衝撃波管を用いた水素の高圧着火特性の実験の評価と酸水素詳細反応モデルの最適化

高圧衝撃波管を用いて、全圧が 2 気圧(低圧)、25 気圧(中圧)、50 気圧(高圧)において着火誘導期を測定し、各条件において既存の酸水素燃焼反応モデルの妥当性を検討した。その結果、水素が比較的薄い条件では、現行の反応モデルは高圧でも実測をよく再現できることがわかった。しかし、実際の事故で重要となる高・中圧かつ水素が濃い条件においては、現行反応モデルは着火誘導期の実験値を大幅に過大評価してしまい、事故の定量的予測に応用できないことがわかった。

高・中圧、高水素濃度において認められた計算値と実測値との不一致を改善するため、既存反応モデルの修正を試みた。燃焼の重要な連鎖担体である OH ラジカル濃度に対して感度解析を行ったところ、過酸化水素消滅反応(R1), (R2)が高水素濃度条件においてのみ感度が高いことがわかった。



これは高・中圧になると、第三体反応



の寄与が増加して HO_2 ラジカルが生成し



により、過酸化水素濃度が着火誘導期中に増加するためと考えられる。反応(R1), (R2)の速度定数を実験誤差の範囲内で増加させることによって、反応モデルは高・中圧、高水素濃度条件においても適用可能となった。

(2) より低温領域での着火特性評価と包括的反応モデルの構築

より低温領域での実験的着火特性評価が行えるように、既存の高速圧縮機に高圧駆動タンクを導入して高圧低温着火実験を行えるようにした。予備実験と行った炭化水素の着火実験では、これまで高圧衝撃波管実験では観測することのできなかった高オクタン価燃料の負の温度係数領域も、急速圧縮機を併用することにより観測可能となった。この装置を併用することにより、幅広い温度領域で水素着火特性を評価することが可能となり、より低温でも反応モデルの最適化を行うことができた。

(3) 炭化水素混入時の水素の着火特性予測と混入炭化水素の化学的役割の解明

水素 - 空気予混合気中の燃料水素をメタンおよびエタンに置換したときの着火誘導期の変化を調べた。どちらの炭化水素も置換率が増加するにつれて着火誘導期が長くなり、着火（爆発）が抑制されることがわかった。しかし、置換率と着火抑制効果との関係は両炭化水素間で大きく異なり、メタンでは

置換率に対して着火誘導期の対数はほぼ直線的に増加するのに対し、エタンでは低置換率における着火誘導期の増加が大きく、置換率 50%では飽和してそれ以上エタンを置換しても増加は見られなかった。

この実験結果を反応論的に理解するため、高圧かつ幅広い温度領域で最適化した本研究の酸水素反応モデルに、GRI の C1, C2 炭化水素燃焼反応モデルを加えてシミュレーション計算を行った。その結果、炭化水素 RH は反応 (R5)



により、燃焼の重要な連鎖担体である水素原子を不活性化してしまうため、競争反応である酸水素燃焼に最も重要な連鎖分岐反応 (R6)



を阻害してしまう。その結果、炭化水素は水素着火を抑制することになり、実験結果を定性的に理解できる。また、抑制の程度は反応 (R5) の反応速度に依存し、反応 (5) の速度定数が大きいエタンの方がメタンに比べて抑制効果が大きいことも説明できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Nobuhiko Kuze et al., Molecular Structure and Internal Rotation of CF₃ Group of Methyl Trifluoroacetate: Gas Electron Diffraction, Microwave Spectroscopy, and Quantum Chemical Calculation Studies, *Molecular, Journal of Physical Chemistry A*, 119, 1774-1786 (2014). 査読有

Nobuhiko Kuze et al., Microwave spectroscopy of AgCCH and AuCCH in the X1Sigma+ states, *Chemical Physics Letters*, 577, 11-15 (2013). 査読有

Nobuhiko Kuze et al., Radio Search for H₂CCC toward HD 183143 as a Candidate for a Diffuse Interstellar Band Carrier, *Astrophysical Journal Letters*, 453, 1-3 (2012). 査読有

[学位論文](計12件)

萩原友比古, 衝撃波管を用いた酸水素の着火特性評価 - 着火誘導期に及ぼすメタンの混合効果, 2014年度修士学位論文, 2015年03月31日, 上智大学(東京)

松本岳史, 衝撃波管を用いた酸水素の着火特性評価 - 着火誘導期に及ぼすエタンの混合効果, 2014年度修士学位論文, 2015年03月31日, 上智大学(東京)

齋藤大二郎, 高圧衝撃波管を用いた酸水素の着火特性評価 - 水素過剰における着火誘導期の測定, 2013年度修士学位論文, 2013年03月31日, 上智大学(東京)

穂谷野恵三, 高圧衝撃波管を用いた酸水素の着火特性と包括的反應モデルの構築, 2012年度修士学位論文, 2012年03月31日, 上智大学(東京)

[学会発表](計24件)

高橋和夫 他, フランおよびフラン誘導体と酸素原子との高温反応, 平成26年度衝撃波シンポジウム, 2015年03月11日, ホテル天坊(群馬・渋川)

高橋和夫 他, ガソリンサロゲート燃料の高圧着火特性評価, 第52回燃焼シンポジウム, 2014年12月03日, 岡山コンベンションセンター(岡山・岡山)

高橋和夫 他, 大気圧高温反応流通管 - レーザー光イオン化 TOFMS を用いた PAH 生成経路の探究, 第52回燃焼シンポジウム, 2014年12月03日, 岡山コンベンションセンター(岡山・岡山)

高橋和夫 他, フラン及びチオフェンと酸素原子との高温反応, 平成25年度衝撃波シンポジウム, 2014年03月05日, 青山学院大学(神奈川・相模原)

高橋和夫 他, 軽油・ガソリンサロゲート燃料の予混合着火に及ぼす ETBE の混合効果, 平成25年度衝撃波シンポジウム, 2014年03月05日, 青山学院大学(神奈川・相模原)

高橋和夫 他, 高圧衝撃波管着火実験のための計算モデルの検討, 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月05日, 大田区産業プラザ(東京)

高橋和夫 他, PM 形成メカニズムに及ぼす芳香族炭化水素のアルキル側鎖の影響, 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月05日, 大田区産業プラザ(東京)

高橋和夫 他, 高圧衝撃波管による酸水素の着火特性評価, 平成24年度衝撃波シンポジウム, 2013年03月15日, 北九州国際会議場(福岡・北九州)

高橋和夫 他, 衝撃波管を用いたヘプタン/ETBE 混合燃料に関する化学反応モデルの検討, 平成24年度衝撃波シンポジウム, 2013年03月15日, 北九州国際会議場(福岡・北九州)

高橋和夫 他, プロピルベンゼンおよびトリメチルベンゼンと酸素原子との高温反応, 平成24年度衝撃波シンポジウム, 2013年03月15日, 北九州国際会議場(福岡・北九州)

高橋和夫 他, ヘプタン/ETBE 混合燃料の高圧着火特性, 第50回燃焼シンポジウム, 2013年12月07日, 愛知県産業労働センター(愛知・名古屋)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和夫 (TAKAHASHI KAZUO)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10241019

(2) 研究分担者

久世 信彦 (KUZE NOBUHIKO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：80286757

村上 能規 (MURAKAMI YOSHINORI)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：70293256

(3) 連携研究者

なし